

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 739 256**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **95 11593**

⑤1 Int Cl⁶ : A 01 N 59/20

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 03.10.95.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 04.04.97 Bulletin 97/14.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : ELF ATOCHEM AGRI SA SOCIETE
ANONYME — FR.

⑦2 Inventeur(s) : COURTADE MICHEL et RAMEL
GEORGES.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : ELF ATOCHEM SA.

⑤4 BOUILLIE BORDELAISE, SON PROCEDE DE FABRICATION ET COMPOSITIONS FONGICIDES CUPRIQUES
LA CONTENANT.

⑤7 L'invention a pour objet une bouillie bordelaise dans
laquelle la quasi totalité du cuivre est à l'état de brochantite
et qui, à l'état sec, ne contient pas plus de 20% en poids de
bassanite.

L'absence de complexes cupriques autres que la bro-
chantite et une faible teneur en bassanite dans le produit
sec permettent d'éviter les inconvénients des bouillies bor-
delaises classiques.

FR 2 739 256 - A1



BEST AVAILABLE COPY

BOUILLIE BORDELAISE. SON PROCEDE DE FABRICATION
ET COMPOSITIONS FONGICIDES CUPRIQUES LA CONTENANT

La présente invention concerne le domaine des produits phytosanitaires et a plus particulièrement pour objet une nouvelle bouillie bordelaise, sa fabrication et son emploi pour la préparation de compositions fongicides cupriques sous forme de poudres, granulés ou suspensions concentrées, dispersibles dans l'eau.

Les traitements fongicides de la vigne, d'une pratique courante à l'heure actuelle, trouvent leur origine dans l'apparition, au 19ème siècle, de deux champignons parasites originaires d'Amérique:

- l'oïdium (*Uncinula Necator*) introduit en France en 1847
- le mildiou (*Plasmopara Víticola*) introduit en France en 1878

qui sont devenus depuis des parasites endémiques.

Pour lutter contre ces parasites, on continue d'utiliser deux produits d'origine minérale (le soufre contre l'oïdium et le cuivre contre le mildiou) car leur emploi en traitements successifs n'induit pas de phénomène de résistance comme c'est souvent le cas avec les fongicides de synthèse.

En ce qui concerne le cuivre, la forme sulfate est apparue la plus simple à utiliser du fait de sa solubilité dans l'eau. Toutefois, l'acidité de cette solution provoquant des brûlures sur les feuilles de la vigne, il s'est avéré nécessaire d'y incorporer un produit de caractère basique pour diminuer l'acidité par neutralisation. La chaux et le carbonate de calcium ont été utilisés à cet effet donnant naissance à ce qu'on appelle:

- la bouillie bordelaise pour le mélange de sulfate de cuivre avec un lait de chaux,
- la bouillie bourguignonne pour le mélange de sulfate de cuivre avec le carbonate de calcium.

La bouillie bordelaise est devenue peu à peu le produit le plus employé en viticulture et son emploi comme fongicide s'est même étendu à d'autres cultures (mildiou de la tomate, mildiou de la pomme de terre, mildiou de la banane) et sur d'autres parasites, en particulier bactériose et tavelure des arbres fruitiers.

Les deux procédés les plus courants de production industrielle d'une bouillie bordelaise sont :

- le procédé direct consistant en l'introduction d'un lait de chaux dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre,
- le procédé inverse selon lequel on introduit une solution aqueuse de sulfate de cuivre dans un lait de chaux.

Toutefois, quel que soit le procédé utilisé et malgré les améliorations techniques réalisées, les compositions fongicides formulées à partir des bouillies bordelaises industrielles actuelles présentent souvent des inconvénients au moment de leur emploi, en particulier :

- 5 - mauvaise dispersion dans l'eau
- production d'un dépôt collant dans la cuve du pulvérisateur entraînant le bouchage des jets
- apparition de brûlures sur les feuilles du fait de l'acidité du produit.

10 L'utilisation d'une bouillie bordelaise classique dans la formulation d'une suspension concentrée aqueuse (formulation liquide du type SC) entraîne lors du stockage la gélification et la prise en masse de la suspension. Dans la formulation de granulés dispersibles dans l'eau (formulation de type WG), l'utilisation d'une bouillie bordelaise classique entraîne lors d'un stockage un renforcement de la cohésion des granulés avec, comme effet, une mauvaise redispersion de ceux-ci lors de l'emploi.

15 L'utilisation d'une bouillie bordelaise classique dans la formulation d'une poudre mouillable (formulation de type WP) entraîne, lors de la mise en suspension de cette poudre dans l'eau, la formation d'un dépôt collant.

L'analyse aux rayons X d'une bouillie bordelaise classique fait apparaître une composition polyphasée et variable de complexes de cuivre, constituée de :

- 20 - dévillite: $\text{Ca}[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- posnjakite: $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- brochantite: $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$
- antlérite: $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$

ainsi qu'une composition polyphasée et variable de complexes calciques, constituée de :

- 25 - gypse: $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- bassanite: $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$

Il a maintenant été trouvé que les inconvénients précités sont essentiellement dus à la présence de complexes cupriques autres que la brochantite et à un excès de bassanite, et qu'on peut y remédier en utilisant une bouillie bordelaise dans laquelle la quasi totalité du cuivre est à l'état de brochantite et qui, à l'état sec, ne contient pas plus de 20 % en poids de bassanite.

L'invention a donc d'abord pour objet une bouillie bordelaise sous forme d'une suspension aqueuse dont les matières solides consistent essentiellement en environ 47 % en poids de brochantite et 53% en poids de gypse, ainsi qu'une bouillie bordelaise sèche constituée d'environ 47% en poids de brochantite, de 33 à 53 % en poids de gypse et de 0 à 20 % en poids de bassanite.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une telle bouillie bordelaise de qualité constante, et son utilisation pour la préparation des produits formulés demandés par le marché :

- bouillie bordelaise comme seul fongicide
- 5 - association de cette bouillie bordelaise avec au moins un fongicide de synthèse

suivant les présentations suivantes :

- formulations de type WP (poudre mouillable) dispersibles dans l'eau
- formulations de type WG (granulé dispersible) à granulométrie apparente
- 10 plus élevée (de l'ordre de 50 à 400 μm) dispersibles dans l'eau ne dégageant pas ou peu de poussières au moment de leur emploi
- formulations liquides de type SC (suspensions concentrées) dispersibles aussi dans l'eau.

Une bouillie bordelaise humide selon l'invention peut être obtenue en faisant

15 réagir une solution aqueuse de sulfate de cuivre et une suspension aqueuse de chaux à une température et pendant un temps suffisants pour transformer la quasi totalité des complexes de cuivre en brochantite.

Pour obtenir la formation exclusive de brochantite, il est nécessaire que le rapport molaire $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CuSO}_4$ soit compris entre 0,60 et 0,75 et, de préférence,

20 entre 0,65 et 0,70 environ.

La concentration en cuivre de la solution aqueuse de sulfate de cuivre n'est pas un paramètre critique et n'est limitée que par la solubilité du sulfate de cuivre à la température de mise en oeuvre. Industriellement, on peut utiliser une solution aqueuse de sulfate de cuivre ayant une teneur en cuivre allant de 20 à 100 g/l.

25 Cependant, pour éviter une trop grande dilution du milieu réactionnel, il est préférable d'utiliser une solution de sulfate de cuivre dont la teneur en cuivre est comprise entre 50 et 100 g/l et, plus particulièrement, entre 75 et 85 g/l.

La concentration en hydroxyde de calcium de la suspension aqueuse de chaux n'est pas non plus un paramètre critique et peut varier dans de larges limites en fonction de la granulométrie de la chaux mise en oeuvre. Industriellement, on

30 peut utiliser une suspension aqueuse ayant une teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ allant de 20 à 200 g/l et, de préférence, comprise entre 100 et 150 g/l.

Bien que le procédé selon l'invention puisse être réalisé en mélangeant simultanément le lait de chaux et la solution aqueuse de sulfate de cuivre ou en

35 introduisant le lait de chaux dans la solution aqueuse de sulfate de cuivre (procédé direct), on préfère opérer selon le procédé inverse consistant à introduire la solution aqueuse de sulfate de cuivre dans le lait de chaux.

La réaction peut être réalisée à une température allant de la température ambiante jusqu'à 90°C, mais on opère de préférence entre environ 40 et 70°C. Le temps de réaction suffisant pour transformer en brochantite tous les complexes de cuivre dépend de nombreux facteurs, notamment de la température, de l'agitation et de la concentration du milieu réactionnel. Dans certaines conditions, la transformation quasi totale des complexes de cuivre en brochantite peut être obtenue en environ 30 minutes. Il est cependant recommandé de maintenir le mélange en réaction pendant au moins deux heures et, éventuellement, de s'assurer de l'absence de complexes de cuivre autres que la brochantite par un examen aux rayons X du produit réactionnel.

Celui-ci se présente sous forme d'une suspension aqueuse plus ou moins concentrée qui ne contient pas de bassanite et qui, éventuellement après concentration sous forme de pâte (par exemple, par centrifugation), peut être utilisée directement pour la fabrication de formulations fongicides de type SC (suspensions liquides concentrées) ou de type WG (granulés) dispersibles dans l'eau, stables au stockage.

Pour la fabrication de poudres mouillables du type WP, la pâte obtenue après concentration nécessite d'être séchée. Conformément à la présente invention, ce séchage doit être réalisé dans des conditions telles que la teneur en bassanite du produit sec n'excède pas 20%. La teneur en bassanite formée au séchage dépend de nombreux facteurs, notamment de la température, de la durée et de l'appareillage de séchage mis en oeuvre (étuve, tour de séchage, tunnel de séchage). Elle peut être facilement contrôlée par l'analyse du titre en cuivre du produit sec, qui ne doit pas dépasser 27,3 % en poids.

A partir de la bouillie bordelaise (pâte ou poudre) selon l'invention, la fabrication des formulations fongicides s'effectue de façon connue en soi en utilisant les adjuvants usuels (dispersants, mouillants, agents anti-mousse, colorants, épaississants, charges inertes, correcteurs de pH). Il suffit de remplacer la bouillie bordelaise classique (pâte ou poudre) par une bouillie bordelaise selon l'invention en une quantité équivalente en cuivre.

Dans les exemples suivants qui illustrent l'invention sans la limiter, les parties et les pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur on a chargé 8 litres d'une suspension aqueuse de chaux à 130 g/l (soit 14 moles d'hydroxyde de calcium). Dans cette suspension mise sous agitation et portée à 40-50°C, on a ensuite introduit en 5 minutes 16 litres d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre à 80 g/l de cuivre (soit 20 moles de CuSO₄).

Après 5 heures de réaction, on a filtré le mélange et obtenu ainsi 9,66 kg d'une pâte de Bouillie Bordelaise à 50 % d'extrait sec (ci-après "pâte BB 50") qui, par séchage en étuve à une température n'excédant pas 90°C, a fourni un solide (ci-après "BB sèche") présentant les caractéristiques suivantes:

- 5 - teneur en cuivre : 26,5 % \pm 0,5
- teneur en plâtre : traces
- teneur en eau : < 1 %
- pH à 1% dans l'eau distillée : 6,5 \pm 0,5

10 L'analyse aux rayons X montre que ce solide est constitué d'un coprécipité de brochantite (46,7 %) et de gypse (53,3 %), avec seulement des traces de bassanite et d'autres complexes de cuivre.

EXEMPLE 2 (Comparatif)

15 On a opéré comme à l'exemple 1, mais en effectuant le séchage à 100°C pendant 10 heures. On a alors obtenu un solide, non conforme à l'invention, constitué de brochantite (51 %) et de bassanite (49 %), présentant les caractéristiques suivantes:

- teneur en cuivre : 28 % \pm 0,5
- teneur en gypse : 0 %
- 20 - teneur en eau : 0 %
- pH à 1% dans l'eau distillée : 6,5 \pm 0,5

EXEMPLE 3

25 Dans un mélangeur on a introduit successivement 75,5 parties de "BB sèche", 6 parties de lignosulfonate de sodium (dispersant), 0,5 partie de naphthalène-sulfonate de sodium (agent mouillant), 0,5 partie d'un agent anti-mousse (silicone) et 17,5 parties de kaolin, puis on a broyé le mélange et obtenu une poudre de Bouillie Bordelaise WP à 20 % de cuivre présentant, selon les méthodes CIPAC, les caractéristiques physiques suivantes:

- 30 - mouillabilité : < 60 s
- rejet humide 45 μ m : < 1 %
- pouvoir suspensif : > 80 %
- mousse : < 20 ml

35 Dans cette formulation dispersible dans l'eau, on peut sans inconvénient ajouter un colorant tel que le Bleu de Prusse.

EXEMPLE 4

Dans le même appareillage qu'à l'exemple 3, on a chargé 45,5 parties de "BB sèche", 35,3 parties de mancozèbe technique à 85 %, 6 parties de lignosulfonate de sodium, 0,5 partie de naphthalènesulfonate de sodium, 0,5 partie de silicone, 1 partie de Bleu de Prusse et 11,2 parties de kaolin.

Après broyage, on a obtenu une poudre mouillable à 12 % de cuivre et 30 % de mancozèbe, présentant des caractéristiques physiques similaires à celles de la poudre de l'exemple 3.

Dans cette formulation plus particulièrement destinée au traitement antimildiou de la vigne, on peut remplacer tout ou partie du mancozèbe par un autre fongicide de synthèse tel que manèbe, zinèbe ou folpel.

EXEMPLE 5

Dans le même appareillage qu'à l'exemple 3, on a chargé 56,7 parties de "BB sèche", 22 parties de zinèbe technique à 91 %, 2,5 parties de cymoxamil technique à 96 %, 6 parties de lignosulfonate de sodium, 0,5 partie de naphthalènesulfonate de sodium, 0,5 partie de silicone et 11,8 parties de kaolin, puis on a broyé le mélange.

On a ainsi obtenu une poudre mouillable contenant 15 % de cuivre, 20 % de zinèbe et 2,4 % de cymoxamil, et présentant des caractéristiques physiques similaires à celles de la poudre de l'exemple 3.

Dans cette formulation plus particulièrement destinée au traitement antimildiou de la vigne, tout ou partie du zinèbe peut être remplacé par un autre fongicide de synthèse tel que mancozèbe ou folpel.

EXEMPLE 6

Dans une cuve munie d'un agitateur, on a mélangé 151 parties de "pâte BB 50" et 38 parties d'eau pour obtenir une pâte fluide (slurry) de faible viscosité (environ 100 mPa.s sous un taux de cisaillement de 111 s^{-1}) et de faible granulométrie (2 à 5 μm).

Dans cette pâte fluide, on a ensuite introduit 14 parties de lignosulfonate de sodium, 0,5 partie de naphthalènesulfonate de sodium, 0,5 partie de silicone et 9,5 parties de kaolin.

Le mélange a ensuite été envoyé dans une tour de séchage (spray dryer) et on a obtenu ainsi des granulés facilement dispersibles dans l'eau, présentant les caractéristiques suivantes (méthode CIPAC) :

- teneur en cuivre : 20 %
- mouillabilité : < 30 s

- rejet humide 45 μ m : < 1 %
- pouvoir suspensif : > 80 %
- mousse : < 20 ml

5 **EXEMPLE 7**

En opérant comme au premier paragraphe de l'exemple 6 avec 129 parties de "pâte BB 50" et 32 parties d'eau, on a préparé une pâte fluide qu'on a mélangée avec:

- 11 parties de manèbe technique à 91 %
- 10 - 14 parties de lignosulfonate de sodium
- 0,5 partie de naphtalènesulfonate de sodium
- 0,5 partie de silicone
- 9,5 parties de kaolin

Après séchage du mélange comme à l'exemple 6, on a obtenu des granulés
15 WG à 17 % de cuivre et 10 % de manèbe, présentant des caractéristiques physiques analogues à celles des granulés de l'exemple 6.

EXEMPLE 8

On a répété l'exemple 7 mais en utilisant les constituants suivants :

- 20 - 114 parties de "pâte BB 50"
- 28 parties d'eau
- 24 parties de mancozèbe technique à 85 %
- 2,5 parties de cymoxamil technique à 96 %
- 14 parties de lignosulfonate de sodium
- 25 - 0,5 partie de naphtalènesulfonate de sodium
- 0,5 partie de silicone
- 1,5 parties de kaolin

On a obtenu des granulés WG à 15 % de cuivre, 20 % de mancozèbe et
2,4 % de cymoxamil, facilement dispersibles dans l'eau et présentant des
30 caractéristiques physiques très voisines de celles des granulés des exemples 6 et 7.

EXEMPLE 9

Dans une cuve munie d'un agitateur, on a introduit simultanément 1132 g de
"pâte BB 50" et 126 g d'eau, puis à la pâte fluide (slurry) ainsi obtenue on a ajouté
35 40 g de lignosulfonate de sodium, 7,5 g de Bleu de Prusse, 3,8 g d'anti-mousse sili-
cone et 90 g d'une solution aqueuse à 2,5 % d'un épaississant (polysaccharide du
type gomme xanthane).

On a obtenu ainsi une Bouillie Bordelaise liquide à 150 g/l de cuivre présentant les caractéristiques suivantes (méthode CIPAC) :

- rejet humide 45 μ m : < 1 %
- pouvoir suspensif : > 80 %
- 5 - mousse : < 20 ml

EXEMPLE 10

On a répété l'exemple 9 mais en utilisant les constituants suivants :

- 755 g de "pâte BB 50" diluée avec 230 g d'eau
- 10 - 40 g de lignosulfonate de sodium
- 5 g de naphthalènesulfonate de sodium
- 7,5 g de Bleu de Prusse
- 3,8 g d'anti-mousse silicone
- 223 g de folpel technique à 90 % de matière active
- 15 - 90 g d'une solution aqueuse à 2,5 % de polysaccharide

On a obtenu ainsi une bouillie liquide stable, prête à l'emploi, à 100 g/l de cuivre et 200 g/l de folpel, présentant les mêmes caractéristiques que la formulation de l'exemple 9.

EXEMPLE 11

On a répété l'exemple 9 mais avec les constituants suivants :

- 1132 g de "pâte BB 50" diluée avec 106 g d'eau
- 40 g de lignosulfonate de sodium
- 5 g de naphthalènesulfonate de sodium
- 25 - 7,5 g de Bleu de Prusse
- 3,8 g d'anti-mousse silicone
- 21 g de cymoxamil technique à 96 % de matière active
- 90 g d'une solution aqueuse à 2,5 % de polysaccharide

On a obtenu ainsi une bouillie liquide stable, prête à l'emploi, à 150 g/l de cuivre et 20 g/l de cymoxamil, présentant les mêmes caractéristiques que la formulation de l'exemple 9.

Toutes les formulations des exemples 3 à 11 ont fait l'objet de tests de tropicalisation (stockage pendant 14 jours à 54°C) et ont montré une excellente stabilité au vieillissement.

REVENDICATIONS

1. Bouillie bordelaise dans laquelle la quasi totalité du cuivre est à l'état de brochantite et qui, à l'état sec, ne contient pas plus de 20 % en poids de bassanite.

5

2. Suspension aqueuse de bouillie bordelaise selon la revendication 1, caractérisée en ce que ses matières solides consistent essentiellement en environ 47 % en poids de brochantite et 53 % en poids de gypse.

10

3. Bouillie bordelaise sèche selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'environ 47 % en poids de brochantite, de 33 à 53 % en poids de gypse et de 0 à 20 % en poids de bassanite.

15

4. Procédé de fabrication d'une bouillie bordelaise selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir une solution aqueuse de sulfate de cuivre et une suspension aqueuse de chaux dans un rapport molaire $\text{Ca(OH)}_2/\text{CuSO}_4$ compris entre 0,60 et 0,75, à une température et pendant un temps suffisants pour transformer la quasi totalité des complexes de cuivre en brochantite.

20

5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel on ajoute la solution aqueuse de sulfate de cuivre dans la suspension aqueuse de chaux.

25

6. Procédé selon la revendication 4 ou 5 dans lequel le rapport molaire $\text{Ca(OH)}_2 / \text{CuSO}_4$ est compris entre 0,65 et 0,70 environ.

30

7. Procédé selon l'une des revendications 4 à 6 dans lequel la réaction est réalisée à une température allant de la température ambiante jusqu'à 90°C et, de préférence, comprise entre environ 40 et 70°C.

35

8. Procédé selon l'une des revendications 4 à 7 dans lequel on utilise une solution de sulfate de cuivre dont la teneur en cuivre est comprise entre 50 et 100 g/l et, plus particulièrement, entre 75 et 85 g/l.

35

9. Procédé selon l'une des revendications 4 à 8 dans lequel on utilise une suspension de chaux ayant une teneur en Ca(OH)_2 allant de 20 à 200 g/l et, de préférence, comprise entre 100 et 150 g/l.

10. Procédé de fabrication d'une bouillie bordelaise selon la revendication 3 qui consiste, éventuellement après une étape de concentration, à sécher une suspension aqueuse selon la revendication 2 dans des conditions telles que la teneur pondérale en cuivre du produit n'excède pas 27,3 %.

5

11. Utilisation d'une bouillie bordelaise selon la revendication 1 ou 2 pour la fabrication de compositions fongicides cupriques sous forme de granulés ou de suspensions concentrées, dispersibles dans l'eau.

10

12. Utilisation d'une bouillie bordelaise selon la revendication 1 ou 3 pour la fabrication de compositions fongicides cupriques sous forme de poudres mouillables, dispersibles dans l'eau.

15

13. Compositions fongicides cupriques à base d'une bouillie bordelaise selon l'une des revendications 1 à 3.

14. Application d'une composition selon la revendication 13 pour le traitement fongicide des cultures.

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche2739256^{strement}
nationalFA 518763
FR 9511593

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | Revendications concernées de la demande examinée |
|---|---|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | |
| X | D.E.H. FREAR: "Chemistry of insecticides, fungicides and herbicides." 1948, VAN NOSTRAND, NEW YORK XP002006216 2ième édition, chapitre XIII: copper compounds, pages 211-217: Bordeaux mixture * page 213, alinéa 1 - alinéa 2 * | 1-13 |
| A | W. GERHARTZ ET AL.: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry." 1986, VCH VERLAG, WEINHEIM, DE XP002006217 5ième édition, volume A7, pages 582-583: Basic Copper(II) Sulfates | |
| A | US-A-3 846 545 (E.H. HESS ET AL.) | |
| | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6) |
| | | A01N |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur |
| 20 Juin 1996 | | Decorte, D |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES | | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | |
| T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | | |

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**